

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Thermoplastics (A), an ethylene-vinylacetate copolymer saponification object (B). It consists of the inorganic fillers (C) and higher-fatty-acid metal salts (D) other than a hydrotalcite system compound. And the mean particle diameter of an inorganic filler (C) is 1-20 micrometers, and the total quantity of thermoplastics (A), an ethylene-vinylacetate copolymer saponification object (B), and an inorganic filler (C) is received. The content of an inorganic filler (C) 0.5 to 20% of the weight 30 to 99% of the weight at 0.5 - 50 % of the weight [the content of thermoplastics (A)] [the content of an ethylene-vinylacetate copolymer saponification object (B)] Furthermore, the resin constituent characterized by the content of a higher-fatty-acid metal salt (D) being 0.001 - 10 weight section to the total quantity 100 weight section of thermoplastics (A), an ethylene-vinylacetate copolymer saponification object (B), and an inorganic filler (C).

[Claim 2] Furthermore, thermoplastics (A), an ethylene-vinylacetate copolymer saponification object (B), the resin constituent according to claim 1 characterized by coming to carry out 0.001-10 weight section content of the hydrotalcite system compound (E) to the total quantity 100 weight section of an inorganic filler (C).

[Claim 3] The resin constituent according to claim 1 or 2 characterized by satisfying following ** type.

[Equation 1] $W_b \times D_c \times W_c \leq 4000$... Content of the ethylene-vinylacetate copolymer saponification object (B) to the total quantity of (A) in a ** W_b : resin constituent, (B), and (C) (% of the weight)

D_c : Mean particle diameter of an inorganic filler (C) (micrometer)

W_c : The content of the inorganic filler (C) to the total quantity of (A) in a resin constituent, (B), and (C) (% of the weight)

[Claim 4] a claim — the shaping approach which in carrying out melting shaping of the resin constituent of a publication with an extruder one to 3 either uses the screen pack of at least one or more sheets, and is characterized by the opening of the screen being 50 micrometers or more.

[Claim 5] claims 1-3 — either — the resin constituent of a publication — at least — much more — ** — the multilayer-structure object characterized by carrying out.

[Claim 6] The multilayer-structure object according to claim 5 characterized by having the configuration of a thermoplastics layer / a resin constituent layer / adhesion resin layer / ethylene-vinylacetate copolymer Ken ghost layer.

[Claim 7] The multilayer-structure object according to claim 5 characterized by having the configuration of a thermoplastics layer / resin constituent layer / adhesion resin layer / ethylene-vinylacetate copolymer Ken ghost layer / adhesion resin layer / thermoplastics layer.

[Claim 8] The multilayer-structure object according to claim 5 characterized by having the configuration of a thermoplastics layer / resin constituent layer / adhesion resin layer / ethylene-vinylacetate copolymer Ken ghost layer / adhesion resin layer / resin constituent layer / thermoplastics layer.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] the thermoplastics (A) with which, as for this invention, the long-run nature at the time of melting shaping has been improved, and an ethylene-vinylacetate copolymer saponification object (B) — (— it is hereafter written as EVOH.) — it is further related with the shaping approach and multilayer-structure object using it about the resin constituent which consists of an inorganic filler (C) and a higher-fatty-acid metal salt (D).

[0002]

[Description of the Prior Art] although melting shaping of the mixture of the thermoplastics and EVOH which are represented by polyolefine system resin including polyethylene and polypropylene is carried out conventionally and various kinds of moldings are obtained — the purpose of this technique — ** each — it is divided roughly into two of the reuse (a scrap return or re grind) by recovery of acquiring the physical properties which are not acquired, the kudzu of the product generated at the time of manufacture of the laminating structure of ** thermoplastics and EVOH and an edge, or a defective if independent. If it restricts to operation on a industrial scale, the usefulness on industry has a remarkable direction in **.

[0003] However, the laminating structures which consist of the thermoplastics and EVOH like the above, such as a sheet and a film, are fabricated. The scrap constituent is used as a re grind layer. With melting shaping A film, When it is going to manufacture the laminating structures, such as a sheet, there is a trouble that cause gelation and the so-called long-run nature which the heat coloring resin with which this constituent is called burning at the time of shaping, and the carbonized resin adhere in an extruder, and cannot perform melting shaping continuously over a long period of time is inferior. Moreover, in order that the phase separation foreign matter of the gelation object, the thermoplastics, and EVOH at the time of this melting may often mix into a moldings, in film shaping, it becomes the big cause of the defect of moldings including generating of a fish eye, and debasement of a product is not escaped.

[0004] In recent years, it aims at improvement in the rigidity of the laminating structure, thermal resistance, and an appearance especially. Although blending an inorganic filler with thermoplastics is performed and melting shaping of the resin constituent which consists of the thermoplastics (A), EVOH (B), and the inorganic filler (C) which carried out recovery reuse of the laminating structure will be performed In this melting fabrication operation, in a short time, the resin pressure force inside an extruder goes up, and operating becomes impossible. The phenomenon it becomes impossible so-called to long-run fabricate is accepted notably, and it is forced the very troublesome activity that an extruder must be disassembled for whenever [the / every] and exchange or the screw of a screen pack must be cleaned.

[0005] Then, as the above-mentioned solution, by JP,3-72541.A, it consists of EVOH beyond 20 mol % whenever [inorganic substance / which are chosen from EVOH, the titanium oxide, the talc, the calcium carbonate, mica, and absorptivity inorganic substance beyond 96 mol % whenever / polyolefine and ethylene content % and saponification / at least one sort of /, and ethylene content % and saponification], and excels in compatibility, and the resin constituent effective in re grind is proposed. [of 20-65 mols] [of 68-98 mols]

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the result to which this invention person etc. examined the above-mentioned official report indication technique in the detail. Although the effectiveness of the appearance of a moldings and reduction of a phase separation foreign matter which are obtained with this technique is accepted to some extent About control of the resin pressure force at the time of melting fabrication, detailed examination was not carried out, but the phenomenon the resin pressure force inside the extruder at the time of carrying out melting shaping goes up, and it becomes impossible operating was seen, and it became clear that it is still inadequate.

[0007] So, in this invention, while excelling in an appearance or thermal resistance under such a background, also in continuous running of a repeated scrap return and repeated long duration, the resin pressure force inside an extruder does not go up, but it aims at offering the resin constituent excellent in the melting moldability.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Then, the result to which this invention person etc. repeated research wholeheartedly in view of the above-mentioned situation, It consists of the inorganic fillers (C) and higher-fatty-acid metal salts (D) other than a (Thermoplastics A) EVOH(B) hydrotalcite system compound. And the mean particle diameter of an inorganic filler (C) is 1-20 micrometers, and the total quantity of thermoplastics (A), EVOH (B), and an inorganic filler (C) is received. The content of an inorganic filler (C) 0.5 to 20% of the weight 30 to 99% of the weight at 0.5 - 50 % of the weight [the content of thermoplastics (A)] [the content of EVOH (B)] Furthermore, the resin constituent whose content of a higher-fatty-acid metal salt (D) is 0.001 - 10 weight section completed a header and this invention for agreeing with the above-mentioned purpose to the total quantity 100 weight section of thermoplastics (A), EVOH (B), and an inorganic filler (C).

[0009] In this invention, further, when it is the resin constituent which comes to carry out 0.001-10 weight section content of the hydrotalcite system compound (E) to the total quantity 100 weight section of thermoplastics (A), EVOH (B), and an inorganic filler (C), and when it is the resin constituent which satisfies following ** type, the effectiveness of this invention is demonstrated notably.

[Equation 2] $W_b \times D_c \times W_c \leq 4000$... Content of the ethylene-vinylacetate copolymer saponification object (B) to the total quantity of (A) in a ** W_b : resin constituent, (B), and (C) (% of the weight)

D_c : Mean particle diameter of an inorganic filler (C) (micrometer)

W_c : The content of the inorganic filler (C) to the total quantity of (A) in a resin constituent, (B), and (C) (% of the weight)

[0010] Moreover, the resin constituent of this invention is useful also on the multilayer-structure object which has the configuration of the resin constituent layer / adhesion resin layer / EVOH layer of a thermoplastics layer / this invention, the resin constituent layer / adhesion resin layer / EVOH layer / adhesion resin layer / thermoplastics layer of a thermoplastics layer / this invention, the resin constituent layer of a thermoplastics layer / this invention / a resin constituent layer / thermoplastics layer of an adhesion resin layer / EVOH layer / adhesion resin layer / this invention.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Below, this invention is explained at a detail. Although especially the thermoplastics (A) of this invention is not restricted but polyolefine system resin, polyamide system resin, polyester system resin, polyether system resin, polyurethane system resin, polycarbonate system resin, etc. are mentioned, polyolefine system resin is used preferably especially. Moreover, these may be used independently, or they may be used for two sorts, using together. Although especially polyolefine system resin is not limited, it becomes able [the chlorine which is manufactured using a Ziegler type catalyst and originates in a catalyst] to acquire the effectiveness of this invention more notably by using the polyolefine system resin contained 3-150 ppm preferably 1-300 ppm.

[0012] As this polyolefine system resin, high density, semi-gross density, the various polyethylene of a low consistency, Homopolymers, such as polypropylene, polybutene, and the

poly pentene, ethylene propylene rubber, Ethylene or a propylene is made into a subject. A copolymer with a with a carbon numbers [such as 1-butene and 1-hexene,] of about two to 20 alpha olefin, Furthermore, the olefin-vinyl acetate copolymer which has the presentation comparatively near polyolefine whose content of olefins, such as ethylene or a propylene, is more than 90 mol %, Independent or a thing which carried out graft denaturation of the copolymer with unsaturated carboxylic acid etc. of the above-mentioned or polyolefine system resin, such as ionomer resin with which the olefin-(meta) acrylic ester copolymer and the metal ion were embellished, etc. is usable to one sort or two or more sort arbitration. Especially among these, in use of the polyethylene system resin for 0.1 – 15g / 10 minutes (190 degrees C, 2160g), or the polypropylene resin for 0.1 – 12g / 10 minutes (230 degrees C, 2160g), it is easy to generate the problem of a resin pressure force rise, and the melt index (MI) is excellent also in the effectiveness of this invention.

[0013] as EVOH (B) used for this invention — ethylene content 10 – 70-mol % — more than 90 mol % and the thing which has the presentation beyond 95 mol % preferably are mentioned whenever [saponification / of a 20 – 60 mol % and vinyl acetate part] preferably. Less than [ethylene content 10 mol %], since thermal stability is bad, a melting moldability falls, and oxygen cutoff nature falls when an ethylene content exceeds 70-mol %, it becomes lacking in practicality. Moreover, since thermal stability is poor and less than [90 mol %] inferior to physical properties, such as oxygen cutoff nature, oilproof, and a water resisting property, whenever [saponification / of a vinyl acetate part] is lacking in practicality.

[0014] Above EVOH (B) is ethylene and vinyl acetate, (or vinyl alcohol which saponified it) In others, the 3rd component, such as vinyl ester other than alpha olefins, such as unsaturated carboxylic acid, its ester or a salt, a partial saturation sulfonic acid or its salt, acrylamide (meta), acrylonitrile (meta), a propylene, a butene, alpha-octene, and alpha-octadecene, and vinyl acetate, may be by little **** not more than about 10 mol %.

[0015] As an inorganic filler (C), especially if it is things other than a hydrotalcite system compound, it will not be limited, for example, a mica, talc, a calcium carbonate, titanium oxide, a kaolin, clay, a glass flake, glass BISU, a vermiculite, a smectite, etc. are mentioned, it may be used independently or two or more sorts may be used together. In this invention, it is required for the mean particle diameter of this inorganic filler (C) to be 1–20 micrometers, and it is 5–15 micrometers especially preferably 3–18 micrometers preferably. In less than 1 micrometer, if the gel according [this mean particle diameter] to condensation of this particle will occur in a moldings, and the heat-resistant rigidity of the laminating structure will also run short of it and it exceeds 20 micrometers, it will become difficult to control the rise of the resin pressure force. In addition, the mean particle diameter said here is a value measured by the well-known measuring method, for example, a light transmission centrifuge etc.

[0016] Especially as a higher-fatty-acid metal salt (D), although not limited, a with a carbon numbers of eight or more higher-fatty-acid metal salt is desirable. For example, a lauric acid, a tridecyl acid, a myristic acid, pentadecyl acid, A palmitic acid, a heptadecyl acid, stearin acid, hydroxy stearin acid, Alkaline-earth-metal salts, such as alkali-metal salts, such as sodium salt of higher fatty acids, such as a nonadecane acid, oleic acid, a capric acid, behenic acid, and linolic acid, and potassium salt, magnesium salt, a calcium salt, and barium salt, a zinc metal salt, etc. are mentioned. The metal salt of stearin acid, oleic acid, and a lauric acid is remarkable especially in respect of effectiveness also in this inside.

[0017] Although it consists of the above-mentioned thermoplastics (A), EVOH (B), an inorganic filler (C), and a higher-fatty-acid metal salt (D) in this invention About the content of each of this component, the total quantity of thermoplastics (A), EVOH (B), and an inorganic filler (C) is received. The content of thermoplastics (A) preferably 30 to 99% of the weight 40 – 98 % of the weight, It is 50 – 93 % of the weight preferably. The content of EVOH (B) Furthermore, 0.5 – 20 % of the weight, It is 2 – 12 % of the weight still more preferably, and the content of an inorganic filler (C) is 5 – 30 % of the weight still more preferably one to 40% of the weight preferably 0.5 to 50% of the weight one to 16% of the weight.

[0018] The content of this thermoplastics (A) becomes difficult [it / to control the rise of the resin pressure force at less than 30 % of the weight], the appearance of mold goods also gets

worse further, and when 99 % of the weight is exceeded, the gas barrier nature of the laminating structure and heat-resistant rigidity will run short. If the gas barrier nature of the laminating structure will run short of the contents of EVOH (B) at less than 0.5 % of the weight and 20 % of the weight is exceeded, it will become difficult to control the rise of the resin pressure force, and the appearance of mold goods will also get worse further. If the heat-resistant rigidity of the laminating structure will run short of the contents of an inorganic filler (C) at less than 0.5 % of the weight and 50 % of the weight is exceeded, it will become difficult to control the rise of the resin pressure force, and the appearance of mold goods will also get worse further.

[0019] furthermore, the content of a higher-fatty-acid metal salt (D) — the total quantity 100 weight section of thermoplastics (A), EVOH (B), and an inorganic filler (C) — receiving — 0.001 — 10 weight section — desirable — 0.005 — 5 weight section — it is 0.01 — 1 weight section still more preferably. When the content of this higher-fatty-acid metal salt (D) becomes difficult [it / to control the rise of the resin pressure force under in the 0.001 weight section] and 10 weight sections are exceeded, the appearance of a moldings will get worse and commodity value will fall.

[0020] Furthermore, in this invention, in addition to the component of above-mentioned (A) — (D), it is desirable to make a hydrotalcite system compound (E) contain, and the melting moldability of this invention improves much more by content of this hydrotalcite system compound (E). As a hydrotalcite system compound (E) For example, they are a general formula and the compound shown by $M_xAly(OH)_{2x+3y-2z}(E) z \cdot aH_2O$ (a positive number and a are [the inside M of a formula / Mg, calcium, or Zn and E] 0 or a positive number for CO₃ or HPO₄ and xy, and z). Specifically Mg₄aluminum₂ (OH)₁₃CO₃·3.5H₂O, Mg₅aluminum₂ (OH)₁₄CO₃·4H₂O, Mg₆aluminum₂ (OH)₁₆CO₃·4H₂O, Mg₈aluminum₂ (— OH —) — 20 — CO — 3.5 — H — two — O — Mg — ten — aluminum — two — (— OH —) — 22 (CO₃) — 2.4 — H — two — O — Mg — six — aluminum — two — (— OH —) — 16 — HPO₄ — 4.4 — H — two — O — calcium — six — aluminum — two — (— OH —) — 16 — CO — three — four — H — two — O — Zn — six — aluminum — six — (— OH —) — 16 — CO — three — four — H — two — O — etc. etc. — mentioning — having . Moreover, equivalent effectiveness is expectable even if a part of OH for example, not only the above but in Mg₂aluminum(OH)₉·3H₂O is what is not shown clearly and the thing (a= 0) from which water of crystallization was removed further of the **** chemical formula permuted by CO₃ or HPO₄. Effectiveness with the most remarkable compound whose E M is CO₃ in Mg among these is shown especially.

[0021] Furthermore, it is also possible to use the hydrotalcite system solid solution shown by the following general formula as a hydrotalcite system compound (E).

$[(M_{12+})^{y_1}(M_{22+})^{y_2}]_{1-x}M_{x3+}(OH)_2An^{-x}/n \cdot mH_2O$

(The metal chosen from Mg, calcium, Sr, and Ba at least one sort of M₁₂₊ in formula+) For An⁻, M_{x3+} is [the anion of n **, x, and y₁, y₂ and m] the metal with which M₂₂₊ is chosen from Zn, Cd, Pb, and Sn, and trivalent metal and the positive number shown by 0 < x ≤ 0.5, 0.5 < y₁ < 1, y₁+y₂=1, and 0 ≤ m < 2, respectively.

In the above-mentioned general formula, as M₁₂₊, Mg and calcium are desirable, Zn and Cd are desirable as M₂₂₊, and although aluminum, Bi, In, Sb, B, Ga, Ti, etc. can be further illustrated as M_{x3+}, aluminum is practical. moreover — An — ***** — CO — 32 — OH — HCO — three — a salicylic acid — ion — a citric acid — ion — a tartaric acid — ion — NO — three — [— two (OOC—COO) — ClO — four — CH — three — COO — CO — 32 — two (OOCHC=CHCOO) — [— Fe — (— CN —) — six —] — four — mentioning — having — CO₃²⁻ and OH⁻ being useful .

[0022] As a concrete example of this hydrotalcite system solid solution [Mg_{0.75} Zn_{0.25}] 0.67 aluminum_{0.33} (OH)₂(CO₃)_{0.165}·0.45H₂O, [Mg_{0.79} Zn_{0.21}] 0.7 aluminum_{0.3}(OH)₂(CO₃)_{0.15}, Mg_{1/7} calcium₃ / [7 Zn₃/7] 0.7 aluminum_{0.3}(OH)₂ (OOCHC=CHCOO)_{0.15}·0.41H₂O, Mg₆ / [7 Cd₁/7] 0.7 aluminum_{0.3} (OH)₂(CH₃COO)_{0.3}·0.34H₂O, Mg₅ / [7 Pd₂/7] 0.7 aluminum_{0.30} (OH)₂ (CO₃)_{0.15}·0.52H₂O, [Mg_{0.74} Zn_{0.26}] 0.68 aluminum_{0.32}(OH)₂(CO₃)_{0.16}, [Mg_{0.56} Zn_{0.44}] 0.68 aluminum_{0.32}(OH)₂ (CO₃)_{0.16}·0.2H₂O, [Mg_{0.81} Zn_{0.19}] 0.74 aluminum_{0.26}(OH)₂(CO₃)_{0.13}, [Mg_{0.75} Zn_{0.25}] 0.8 aluminum_{0.20}(OH)₂ (CO₃)_{0.10}·0.16H₂O, [Mg_{0.71} Zn_{0.29}] 0.7 aluminum_{0.30} (OH)₂(NO₃)_{0.30}, [Mg_{0.71} Zn_{0.29}] 0.7 aluminum_{0.30}(OH)₂(OOCHC=CHCOO)_{0.15}, and [Mg_{0.14} calcium_{0.57} Zn_{0.28}] 0.7 aluminum_{0.30} (OH)₂·3.0.25H₂O etc. is mentioned. [Mg_{0.75} Zn_{0.25}] 0.67

aluminum_{0.33} (OH)₂ (CO₃)_{0.165} · 0.45H₂O, [Mg_{0.79} Zn_{0.21}]_{0.7} aluminum_{0.3} (OH)₂ (CO₃)_{0.15}, Mg₆ / [7 Cd_{1/7}] 0.7 aluminum_{0.3} (OH)₂ (CH₃COO)_{0.3} · 0.34H₂O, Mg₅ / [7 Pd_{2/7}] 0.7 aluminum_{0.30} (OH)₂ (CO₃)_{0.15} · 0.52H₂O is used suitably.

[0023] As for the content of this hydrotalcite system compound (E), it is desirable that it is 0.001 – 10 weight section to the total quantity 100 weight section of thermoplastics (A), EVOH (B), and an inorganic filler (C), and it is especially desirable further 0.005 – 5 weight sections, and that it is 0.01 – 1 weight section. If it may become inadequate [under the 0.001 weight section] controlling [of a resin pressure force rise] the content of this hydrotalcite system compound (E) and 10 weight sections are exceeded, the appearance of a moldings will get worse, commodity value will fall, and it is not desirable.

[0024] Moreover, although this invention is a resin constituent which consists of (A) – (D) or (A) – (E) like the above, when satisfying above-mentioned ** type especially, it shows the especially excellent re grind nature and a melting moldability. Controlling [of a resin pressure force rise] may become inadequate, and it stops demonstrating the effectiveness of this invention notably then in a ** ** type, so that the value of $W_b \times D_c \times W_c$ may exceed 4000. Especially in order to satisfy a ** ** type, it is desirable to lessen the content of EVOH (B) and/or the content of an inorganic filler (C).

[0025] Although the resin constituent of this invention comes to blend (A) – (D) or (A) – (E) like the above, any are sufficient as carrying out package combination of (A) – (E), and carrying out sequential combination of the component which remains, after not being limited but blending two components of arbitration etc., and especially the combination approach is chosen suitably and adopted. It is desirable to blend beforehand a higher-fatty-acid metal salt (D) and/or a hydrotalcite system compound (E) with thermoplastics (A) even especially in inside at the point which can control generating of a foreign matter like the gel of a moldings.

[0026] The mode of arbitration is mentioned as this mixed means. For example, [whether thermoplastics (A), a higher-fatty-acid metal salt (D) or thermoplastics (A) and a higher-fatty-acid metal salt (D), and a hydrotalcite system compound (E) are mixed with a Henschel mixer, a tumbler, etc., and] How to carry out melting mixing of the inorganic filler (C), and carry out melting mixing of the EVOH (B) further, after carrying out melting mixing with an extruder etc., Furthermore, the approach of carrying out melting mixing of the laminating structure more than two-layer [of the layer which consists of mixture of the layer which consists of EVOH (B), thermoplastics (A), an inorganic filler (C), and a higher-fatty-acid metal salt (D) (further hydrotalcite system compound (E))] again etc. is mentioned. In the latter approach, the approach of carrying out melting mixing of the crushing articles (the so-called re grind), such as kudzu usually generated at the time of manufacture of the above-mentioned laminating structure, an edge, and a defective, etc. is mentioned.

[0027] The resin constituent of this invention obtained in this way is used for various kinds of melting moldings. In manufacture of this melting moldings, it is desirable that it is desirable to consider as about 160–280 degrees C as temperature conditions at the time of melting shaping, and the screen pack of at least one or more sheets is used in carrying out melting shaping with an extruder, and there is opening of the screen by 50 micrometers or more, and it is desirable that it is further 100–400 micrometers. It becomes [controlling / of a resin pressure force rise / this opening] insufficient [less than 50 micrometers] and is not desirable.

[0028] On the occasion of shaping, suitable combination of the well-known additives, such as fillers other than lubricant, such as reinforcing materials, such as a glass fiber and a carbon fiber, low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, paraffin, a higher-fatty-acid AMAIDO system, and an epoxy system, and the above-mentioned inorganic filler (C), a coloring agent, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, an antimicrobial agent, and a foaming agent, may be carried out if needed.

[0029] As a melting fabricating method, methods of fabricating arbitration, such as an injection-molding method, compression forming, and an extrusion method, are employable. among these — as an extrusion method — the T-die method, a blow molding method, a pipe extrusion method, and a line — an extrusion method, a variant die extrusion method, a tubular film process, the melt span method, etc. are mentioned.

[0030] The configuration of the moldings obtained by the approach of this invention is arbitrary. A film, It is also important to consider as the multilayer-structure object to carry out, a sheet, a tape, a bottle, a tube, a tank, a hose, a pipe, a filament, a variant cross-section extrusion object, etc. — accepting it — not becoming — the resin constituent of this invention — at least — much more — ** — As other party resin in the case of carrying out a laminating, polyolefine system resin, EVOH, nylon 6, nylon 6, the polyamide system resin of 6 grades, vinylidene-chloride system resin, styrene resin, polyester system resin, etc. are often used. Of course, even if it is the usual thermoplastics other than the above, for example, a polycarbonate, vinyl chloride system resin, acrylic resin, vinylester resin, a polyester elastomer, a polyurethane elastomer, chlorinated polyethylene, and chlorination polypropylene, it does not interfere at all. The above-mentioned thermoplastics (A) and the same thing as EVOH (B) can be used for this thermoplastics and EVOH.

[0031] As lamination of a concrete multilayer-structure object, the resin constituent layer / adhesion resin layer / EVOH layer of a thermoplastics layer / this invention, The resin constituent layer / adhesion resin layer / EVOH layer / adhesion resin layer / thermoplastics layer of a thermoplastics layer / this invention, the resin constituent layer of a thermoplastics layer / this invention / the resin constituent layer / thermoplastics layer of an adhesion resin layer / EVOH layer / adhesion resin layer / this invention — further — the resin constituent layer / adhesion resin layer / EVOH layer of this invention — The resin constituent layer / adhesion resin layer / EVOH layer / adhesion resin layer / EVOH layer of this invention, The resin constituent layer / adhesion resin layer / EVOH layer / adhesion resin layer / thermoplastics layer of this invention, the resin constituent layer of this invention / a resin constituent layer / thermoplastics layer of an adhesion resin layer / EVOH layer / adhesion resin layer / this invention is mentioned.

[0032] As adhesion resin used for this adhesion resin layer The ethylene-alpha olefin copolymer of the consistency 0.86 which could use well-known adhesives, for example, denaturalized with unsaturated carboxylic acid or its anhydride — 0.95 g/cm³ is desirable. The above-mentioned polyolefine system resin and the same resin can be obtained copolymerization or by carrying out graft denaturation with unsaturated carboxylic acid or its anhydride, and, of course, the blend of a non-denaturalized ethylene-alpha olefin copolymer, unsaturated carboxylic acid, or its anhydride is also included in denaturation. As unsaturated carboxylic acid or its anhydride, a maleic acid, a maleic anhydride, a fumaric acid, an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, a citraconic acid, hexahydro phthalic anhydride, etc. are mentioned, and a maleic anhydride is used suitably especially.

[0033] 0.001 — 10 % of the weight is desirable still more desirable, and the unsaturated carboxylic acid contained in the ethylene-alpha olefin copolymer at this time or its amount of anhydrides is 0.01 — 5 % of the weight. It worsens [a lifting and a moldability] crosslinking reaction and is not desirable if many [if there are few these contents, adhesive strength will decline, and / conversely]. It is also possible to mix this adhesive resin with the adjoining layer.

[0034] Not only the shape of a sheet or a film but the thing which it can fabricate in containers, such as the shape of a pipe tube and a tank bottle, etc., and this multilayer-structure object is again heated further at about 100–150 degrees C by a coextrusion process, a coinjection-molding method, the above-mentioned co-extrusion inflation fabricating method, an above-mentioned blow molding method, etc., and is extended by the blow extending method etc. is possible for the multilayer-structure object of this invention. Moreover, on each class (except the resin constituent layer of this invention) of the multilayer-structure object of this invention, an antioxidant, lubricant, an antistatic agent, a plasticizer, a coloring agent, an ultraviolet ray absorbent, an antimicrobial agent, inorganic, an organic filler, etc. can also be added in the range which does not check the effectiveness of this invention for [such as fabrication nature and physical properties,] improvement.

[0035]

[Example] An example is given to below and this invention is concretely explained to it. In addition, especially, it means weight criteria that it is with the "section" and "%" among an example, as long as there is no notice. The following resin and compounds were prepared.

[Polyolefine system resin (A)]

A1; polypropylene (MI=0.8g / . 10 minutes, consistency 3, the chlorine content of 110 ppm of 0.90g/cm)

A2; maleic-anhydride denaturation polypropylene (MI=1.0g / . 10 minutes, consistency 3, the chlorine content of 80 ppm of 0.89g/cm)

A3; high density polyethylene (MI=6.0g / . 10 minutes, consistency 0.952 g/cm³, chlorine content of 15 ppm)

In addition, above-mentioned MI expresses the melt flow index at the time of 230 degrees C (polypropylene), 190 degrees C (polyethylene), and 2160g load.

[0036] [EVOH(B)]

B1; 98.7-mol %, MI=8g / still more nearly above-mentioned MI expresses [whenever / ethylene content % and saponification / 99.6 mol % and MI =3.5g / , and whenever / 10 minute B-2; content / ethylene / % and saponification] the melt flow index at the time of 210 degrees C and 2160g load for 10 minutes 99.5-mol % and MI =6g / , and whenever [10 minute B3; content / ethylene / % and saponification] . [of 38 mols] [of 27 mols] [of 40 mols]

[0037] [An inorganic filler (C)]

C1; talc (mean particle diameter of 11 micrometers, talc powder PK-C (wood formation shrine make))

C2; kaolin (mean particle diameter of 0.4 micrometers, ASP200 (wood formation shrine make))

C3; talc (mean particle diameter of 22 micrometers, crown talc DR (Matsumura industrial company make))

[Higher-fatty-acid metal salt (D)]

D1; calcium stearate (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make)

D2; 12-hydroxy magnesium stearate (Yoshinobu formation shrine make)

[0038] [Hydrotalcite system compound (E)]

E1; Mg_{4.5}aluminum₂(OH)₁₃CO₃·3.5H₂O·E2; [Mg_{0.75} Zn_{0.25}]0.67 aluminum_{0.33} (OH)₂(CO₃)

0.165.0.45H₂O [0039] [Adhesion resin]

F1; denaturation polyolefine system resin (trade name: Modic AP P512 (Mitsubishi Chemical make))

[0040] Melting mixing of the **** thermoplastics (A) shown in one to examples 1-3 and example of comparison 7 table 1, EVOH (B), an inorganic filler (C), a higher-fatty-acid metal salt (D), and the hydrotalcite system compound (E) was carried out with the single screw extruder, melting shaping was performed, and the sheet was obtained. The process condition is as follows.

Process condition ** It comes out. Machine : The diameter single screw extruder of 40mm A screw : ratio-of-length-to-diameter=28 Compression ratio 3.5 Screen pack : It is used two opening 120micrometer things. DA I : A coat hanger type ** It comes out. ** Whenever : 240 degrees C of cylinder points die 230degree C screw-speed: — actuation of having ground 40rpm profit **** sheet and performing sheet forming on these conditions again was repeated 10 times, and change of the resin pressure at the time of the 1st time, the 5th time, and the 10th shaping was measured.

[0041] Moreover, the appearance of the 1st time, the 5th time, and the 10th obtained sheet was observed visually, and the following valuation bases estimated.

** Surface smooth nature O ... The surface deterioration of a stripe or a front face is hardly accepted.

** ... The surface deterioration of a stripe or a front face is accepted a little.

x ... Many surface deterioration of a stripe or a front face is accepted.

** The number of the gel foreign matter of 0.4mm or more of diameters of per gel foreign matter sheet 100cm² (10cmx10cm) was measured, and the following criteria estimated.

O ... Less than [two piece] ** ... 3 - 10 piece x ... 11 or more of each result are shown in Table 2.

[0042]

[Table 1]

(A) (B) (C) (D) (E) ** type (Loadings) (loadings) (loadings) (particle size) (loadings) (loadings)

Value Example 1 A1 A2 B-2 C1 11 micrometers D2 E1 528 (78) (6) (4) (12) (0.2) (0.2) ** 2 A3 B3

C1 11 micrometers D1 E2704 (84) (8) and (8) (0.3) (0.1) ** 3 A1 A2 B1 C1 11 micrometers D1 —
 — 1760 (64) (10) (10) (16) (0.5) Example 1 of a comparison A1 B1 C1 11 micrometers D1 —
 12672 (28) (24) (48) (0.5) ** 2 A1 A2 B1 C1 11micrometer D1 — 5280 (44) (10) (30) (16) (0.5)
 ** 3 A1 A2 B1 C1 11 micrometers D1 — 6600 (20) (10) (10) (60) (0.5) ** 4 A1 A2 B1 C1 11
 micrometers — — 1760 (64) (10) (10) (16) ** 5 A1 A2 B1C1 11 micrometers D1 — 1760
 (64) (10) (10) (16) (15) ** 6 A1 A2 B1 C222micrometer D1 — 3520 (64) (10) (10) (16) (0.5) ** 7
 A1 A2 B1 C3 0.4 micrometers D1— 64 (64) (10) (10) (16) (0.5) The loadings of notes (A), (B),
 and (C) receive the total quantity of (A), (B), and (C). It is *****% and the loadings of (D) are
 total quantity 100 weight of (A), (B), and (C). It is the weight section to the section.

[0043]

[Table 2]

The 1st time The 5th time The 10th time Resin pressure force Appearance Resin pressure force
 Appearance Resin pressure force Appearance ** ** (kg/cm2) (kg/cm2) ** ** (kg/cm2) ** **
 example 1 70 O O 71 O O 72 O O ** 2 68 O O 68 O O 69 O O ** 3 75 O O 76 O Example 1 of
 an O 76 ** ** comparison 81 x ** (*) (*) and (*) (*) (*) (*)
 ** 2 75 ** ** 98 x x (*) (*) (*)
 ** 3 80 x O (*) (*) and (*) (*) (*) (*)
 ** 4 76 O O 89 ** ** 102 x x ** 5 70 x O 70 x O 70 x ** ** 6 77 ** O 87 x ** 100 x x ** 7 75
 O x 77 O x 78 ** x (*) : [Since the resin pressure force is too high] It could not measure and a
 sheet was not obtained, either.

[0044] As opposed to the mixture 100 weight section of 80% (A1) of example 4 polyolefine
 system resin, and 20% of inorganic fillers (C1) Resin constituent (a) obtained by carrying out
 melting mixing of the higher-fatty-acid metal salt (D1) 0.5 section and the hydrotalcite system
 compound (E2) 0.5 section with a single screw extruder is used. resin constituent (**) — a
 layer / resin constituent (**) — a layer / adhesion resin (F1) — a layer / EVOH (B1) layer /
 adhesion resin (F1) layer / resin constituent (**) — the configuration of a layer (thickness = 100
 micrometers / 400 micrometers / 100 micrometers / 100 micrometers / 100 micrometers / 500
 micrometers) The multilayer-structure object which it has was manufactured on the following
 conditions using the four-sort six-layer feed block die.

[0045]

Process condition ** It comes out. Diameter extruder of machine **65mm (for polyolefine
 system resin (A1) layers) ** The diameter extruder of 65mm (resin constituent (**) or (**) for
 layers) ** The diameter extruder of 30mm (for adhesive resin (F1) layers) ** Diameter extruder
 of 30mm (for EVOH (B1) layers) Extrusion temperature C1 C2 C3 C4 AD FB Die (degree C) **
 200 230 230 210 220 220 230 ** 200 230 230 210 220 220 230 ** 200 230 — — 220 220 230
 ** 200 230 — — 220 220 230 Screw speed **20rpm, **25rpm, **10rpm, **15rpm Die width
 of face 650mm Extrusion outlet 24kg/hr Taking over rate 0.33 m/min Roll temperature 80
 degrees C [0046] Again resin constituent (b) which pulverized the multilayer-structure object
 acquired above to 1-5mm angle extent on these conditions as a layer of the above-mentioned
 ** A multilayer-structure object, resin constituent (**) — a layer / resin constituent (**) — a
 layer / adhesion resin (F1) — a layer / EVOH (B1) layer / adhesion resin (F1) layer / resin
 constituent (**) — the layer (thickness = 100 micrometers / 400 micrometers / 100
 micrometers / 100 micrometers / 100 micrometers / 500 micrometers) was manufactured. The
 cup was fabricated with a vacuum pressure sky making machine on the following conditions using
 the multilayer-structure object which repeated this 10 times as the 1st time (scrap return),
 carried out this actuation, and was acquired by the 1st time, the 5th time, and the 10th time. In
 addition, the EVOH content in the 1st resin constituent (b) layer of a multilayer-structure object
 was about 9%, and the 5th time and the 10th EVOH content were about 13%. Moreover, the
 content of an inorganic filler was [about 0.4 sections, 5th about 0.3 sections / 10th /, and
 hydrotalcite system compound of higher-fatty-acid metal salt] the 1st about 0.4 sections and
 the 5th about 0.3 sections [10th] the time [10th] the 5th time and about 14% the time [1st]
 about 16%.

[0047] process condition heater temperature 450 degrees-C layered product skin temperature of
 vertical 160-degree-C cup configuration regio-oralis; — 9x9cm and pars-basilaris-ossis-

occipitalis; — the following way estimated the appearance of the cup obtained depth;6.5cm 8x8cm.

[0048] (Appearance)

Visual observation of the appearance of the obtained cup was carried out, and the following criteria estimated.

— surface smooth nature — good — a stripe and foreign-matter-less b — some — foreign-matter[those with a stripe, and]-less c — overall — a stripe — many foreign-matter-less d — overall — a stripe — many — some — those [e] with a foreign matter — overall — a stripe and a foreign matter — many [0049] In example 5 example 4, except having used the resin constituent obtained to the mixture 100 section of 85% (A1) of polyolefine system resin, and 15% of inorganic fillers (C1) by carrying out melting mixing of the higher-fatty-acid metal salt (D1) 0.8 section and the hydrotalcite system compound (E1) 0.3 section with a single screw extruder as resin constituent (**), it carried out similarly and evaluated similarly.

[0050] example 6 example 4 — setting — the configuration of a multilayer-structure object — resin constituent (**) — a layer / resin constituent (**) — except having been referred to as a layer / adhesion resin (F1) layer / EVOH (B1) layer / adhesion resin (F1) layer / resin constituent (b) layer / resin constituent (a) layer =200micrometer / 200 micrometers / 100 micrometers / 100 micrometers / 100 micrometers / 200 micrometers / 400 micrometers, it carried out similarly and evaluated similarly.

[0051] In example of comparison 8 example 4, except having used only the polyolefine system resin (A1) of an example 4, and the mixture of an inorganic filler (C1) as resin constituent (**), it carried out similarly and evaluated similarly.

[0052] In example of comparison 9 example 4, except having used only the polyolefine system resin (A1) of an example 5, and the mixture of an inorganic filler (C1) as resin constituent (**), it carried out similarly and evaluated similarly. Each result is shown in Table 3.

[0053]

[Table 3]

	外 観		
	1回目	5回目	10回目
実施例 4	a	b	b
5	a	a	a
6	a	b	b
比較例 8	b	d	e
9	a	d	e

注) 上記回数値は、スクラップリターンの回数を変す。

[Table 3] (translation)

	Appearance		
	1 time	5 times	10 times
Example 4	a	b	b
Example 5	a	a	a
Example 6	a	b	b
Comparative	b	d	c
Example 8			
Comparative	a	d	e
Example 9			

Notes: The above-mentioned time(s) shows the number of times of scrap return.

[0054]

[Effect of the Invention] (A) - (D) component like the above, since it blends (A) - (E) component preferably and (C) has specific mean particle diameter further, while the resin constituent of this invention is excellent in an appearance or thermal resistance The resin pressure force inside an extruder does not go up in continuous running of a repeated scrap return or repeated long duration. It is the resin constituent excellent in the melting moldability, and it can use as various multilayer-structure objects, and is useful on a package film, a container, a bottle bottle, a food tray, a sheet, various device components, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-53812

(P2000-53812A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル (参考)
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	Z 4 J 0 0 2
27/28	1 0 2	27/28	1 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/098		5/098	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-220937

(22) 出願日 平成10年8月5日 (1998.8.5)

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 仁宮 賢二

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 豊住 政彦

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合

成化学工業株式会社水島事業所内

(72) 発明者 増元 博樹

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合

成化学工業株式会社水島事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びその成形方法、その多層構造体

(57) 【要約】

【課題】 スクラップリターンや長時間の連続運転においても、押出機内部の樹脂圧力が上昇しない、熔融成形性に優れた樹脂組成物及びその成形方法、その用途を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性樹脂(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)、ハイドロタルサイト系化合物以外の無機充填材(C)及び高級脂肪酸金属塩(D) (好ましくは更にハイドロタルサイト系化合物(E)からなり、かつ、無機充填材(C)の平均粒子径が1~20 μ mであり、(A)、(B)、(C)の合計量に対して、(A)の含有量が30~99重量%、(B)の含有量が0.5~20重量%、(C)の含有量が0.5~50重量%で、更に(A)、(B)、(C)の合計量100重量部に対して、(D)の含有量が0.001~10重量部である樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)、ハイドロタルサイト系化合物以外の無機充填材(C)及び高級脂肪酸金属塩(D)からなり、かつ、無機充填材(C)の平均粒子径が $1\sim 20\mu\text{m}$ であり、熱可塑性樹脂(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)、無機充填材(C)の合計量に対して、熱可塑性樹脂(A)の含有量が $30\sim 99$ 重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)の含有量が $0.5\sim 20$ 重量%、無機充填材(C)の含有量が $0.5\sim 50$ 重量%で、更に熱可塑性樹脂(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)、無機充填材(C)の合計量 100 重量部に対して、高級脂肪酸金属塩(D)の含有量が $0.001\sim 10$ 重量部であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 更に、熱可塑性樹脂(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)、無機充填材(C)の合計量 100 重量部に対してハイドロタルサイト系化合物(E)を $0.001\sim 10$ 重量部含有してなることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 下記①式を満足することを特徴とする請求項1又は2記載の樹脂組成物。

【数1】 $Wb \times Dc \times Wc \leq 4000 \quad \dots \textcircled{1}$

Wb: 樹脂組成物中の(A)、(B)、(C)の合計量に対するエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)の含有量(重量%)

Dc: 無機充填材(C)の平均粒子径(μm)

Wc: 樹脂組成物中の(A)、(B)、(C)の合計量に対する無機充填材(C)の含有量(重量%)

【請求項4】 請求項1～3いずれか記載の樹脂組成物を押出機で熔融成形するに当たり、少なくとも1枚以上のスクリーンパックを使用し、そのスクリーンのオープニングが $50\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする成形方法。

【請求項5】 請求項1～3いずれか記載の樹脂組成物を少なくとも一層とすることを特徴とする多層構造体。

【請求項6】 熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層/接着樹脂層/エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層の構成を有することを特徴とする請求項5記載の多層構造体。

【請求項7】 熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層/接着樹脂層/エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層/接着樹脂層/熱可塑性樹脂層の構成を有することを特徴とする請求項5記載の多層構造体。

【請求項8】 熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層/接着樹脂層/エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層/接着樹脂層/樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層の構成を有することを特徴とする請求項5記載の多層構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熔融成形時のロン

グラン性の改善された熱可塑性樹脂(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)(以下、EVOHと略記する。)、無機充填材(C)及び高級脂肪酸金属塩(D)からなる樹脂組成物に関し、更にそれを用いた成形方法及び多層構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ポリエチレン、ポリプロピレンを始めとするポリオレフィン系樹脂に代表される熱可塑性樹脂とEVOHとの混合物を熔融成形して各種の成形物が得られているが、該技術の目的は、①各々単独では得られない物性を得ること、②熱可塑性樹脂とEVOHとの積層構造物の製造時に発生する製品のクズや端部、あるいは不良品の回収による再利用(スクラップリターン或いはリグラインド)の2つに大別される。工業的な規模での実施に限るなら②の場合の方が産業上の有用性は顕著である。

【0003】 しかしながら、上記の如き熱可塑性樹脂とEVOHからなるシートやフィルム等の積層構造物を成形し、そのスクラップ組成物をリグラインド層として熔融成形によってフィルム、シート等の積層構造物を製造しようとする場合、該組成物が成形時にゲル化を起したり、又焼けと呼ばれる熱着色樹脂や炭化した樹脂が押出機内に付着して長期間にわたって連続して熔融成形が行えない、いわゆるロングラン性が劣るといった問題点がある。又、該熔融時のゲル化物や熱可塑性樹脂とEVOHの相分離異物が成形物中にしばしば混入するため、例えばフィルム成形においてはフィッシュアイの発生をはじめとする成形物の欠陥の大きな原因となり、製品の品質低下を免れない。

【0004】 特に、近年では、積層構造物の剛性や耐熱性、外観の向上を目的として、熱可塑性樹脂に無機充填材を配合することが行われており、その積層構造物を回収再利用した、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)及び無機充填材(C)からなる樹脂組成物の熔融成形が行われることになるのであるが、該熔融成形作業においては、短時間内に押出機内部の樹脂圧力が上昇して運転不能となる、いわゆるロングラン成形が不可となる現象が顕著に認められ、そのたびごとに押出機を解体してスクリーンパックの交換あるいはスクリュを清掃しなければならないという非常に面倒な作業を強いられているのである。

【0005】 そこで、上記解決策として、特開平3-72541号公報では、ポリオレフィン、エチレン含有率 $20\sim 65$ モル%、ケン化度 96 モル%以上のEVOH、酸化チタン、タルク、炭酸カルシウム、マイカ及び吸水性無機物から選ばれる少なくとも1種の無機物及び、エチレン含有率 $68\sim 98$ モル%、ケン化度 20 モル%以上のEVOHからなり、相溶性に優れ、リグラインドに有効である樹脂組成物が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、本発明者等が上記公報開示技術を詳細に検討した結果、該技術では得られる成形物の外観や相分離異物の減少という効果はある程度認められるものの、熔融成形加工時の樹脂圧力の制御に関しては詳細な検討はされておらず、熔融成形する際の押出機の内部の樹脂圧力が上昇して運転不能となる現象が見られ、まだまだ不十分なものであることが判明した。

【0007】そこで、本発明ではこのような背景下において、外観や耐熱性に優れるとともに、度重なるスクラップリターンや長時間の連続運転においても、押出機内部の樹脂圧力が上昇せず、熔融成形性に優れた樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0008】

【問題点を解決するための手段】そこで、本発明者等は、上記の事情に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、ハイドロタルサイト系化合物以外の無機充填材(C)及び高級脂肪酸金属塩(D)からなり、かつ、無機充填材(C)の平均粒子径が $1\sim 20\mu\text{m}$ であり、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材(C)の合計量に対して、熱可塑性樹脂(A)の含有量が30～99重量%、EVOH(B)の含有量が0.5～20重量%、無機充填材(C)の含有量が0.5～50重量%で、更に熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材(C)の合計量100重量部に対して、高級脂肪酸金属塩(D)の含有量が0.001～10重量部である樹脂組成物が、上記目的と合致することを見出し、本発明を完成した。

【0009】本発明では、更に、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材(C)の合計量100重量部に対してハイドロタルサイト系化合物(E)を0.001～10重量部含有してなる樹脂組成物であるとき、又、下記①式を満足する樹脂組成物であるとき、本発明の効果を顕著に発揮する。

【数2】 $W_b \times D_c \times W_c \leq 4000 \quad \cdots \textcircled{1}$

W_b : 樹脂組成物中の(A)、(B)、(C)の合計量に対するエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)の含有量(重量%)

D_c : 無機充填材(C)の平均粒子径(μm)

W_c : 樹脂組成物中の(A)、(B)、(C)の合計量に対する無機充填材(C)の含有量(重量%)

【0010】又、本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂層/本発明の樹脂組成物層/接着樹脂層/EVOH層、熱可塑性樹脂層/本発明の樹脂組成物層/接着樹脂層/EVOH層/接着樹脂層/熱可塑性樹脂層、熱可塑性樹脂層/本発明の樹脂組成物層/接着樹脂層/EVOH層/接着樹脂層/本発明の樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層等の構成を有する多層構造体にも有用である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明す

る。本発明の熱可塑性樹脂(A)は、特に制限されず、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等が挙げられるが、中でもポリオレフィン系樹脂が好ましく用いられる。又、これらは単独で使用しても、2種併用して使用してもよい。ポリオレフィン系樹脂は、特に限定されないが、チーグラ型触媒を用いて製造されたものであって触媒に起因する塩素が $1\sim 300\text{ppm}$ 、好ましくは $3\sim 150\text{ppm}$ 含有されているポリオレフィン系樹脂を用いることにより、本発明の効果をより顕著に得ることが可能となる。

【0012】かかるポリオレフィン系樹脂としては、高密度、中密度、低密度の各種ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン等の単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン又はプロピレンを主体として1-ブテン、1-ヘキセン等の炭素数2～20程度の α -オレフィンとの共重合体、更にエチレン又はプロピレン等のオレフィンの含量が90モル%以上である比較的ポリオレフィンに近い組成を有するオレフィン-酢酸ビニル共重合体、オレフィン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体及び金属イオンが修飾されたアイオノマー樹脂等、あるいは上記ポリオレフィン系樹脂の単独又は共重合体を不飽和カルボン酸等でグラフト変性したものが1種又は2種以上任意に使用可能である。これらのうちでは特にメルトインデックス(MI)が $0.1\sim 15\text{g}/10\text{分}(190^\circ\text{C}, 2160\text{g})$ のポリエチレン系樹脂、又は $0.1\sim 12\text{g}/10\text{分}(230^\circ\text{C}, 2160\text{g})$ のポリプロピレン系樹脂の使用において樹脂圧力上昇の問題が発生しやすく、又本発明の効果も優れている。

【0013】本発明に用いられるEVOH(B)としては、エチレン含有量10～70モル%、好ましくは20～60モル%、酢酸ビニル部分のケン化度90モル%以上、好ましくは95モル%以上の組成を有するものが挙げられる。エチレン含有量10モル%未満では熱安定性が悪く、熔融成形性が低下し、エチレン含有量が70モル%を越える時は酸素遮断性が低下するので実用性に乏しくなる。又、酢酸ビニル部分のケン化度が90モル%未満では熱安定性が不良であり、又、酸素遮断性、耐油性、耐水性等の物性に劣るので実用性に乏しい。

【0014】上記EVOH(B)はエチレンと酢酸ビニル(あるいはそれをケン化したビニルアルコール)の他に、不飽和カルボン酸又はそのエステル又は塩、不飽和スルホン酸又はその塩、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、プロピレン、ブテン、 α -オクテン、 α -オクタデセン等の α -オレフィン、酢酸ビニル以外のビニルエステル等の第3成分を10モル%程度以下の少量含んでいてもよい。

【0015】無機充填材(C)としては、ハイドロタルサイト系化合物以外のものであれば特に限定されず、例

例えばマイカ、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、クレー、ガラスフレーク、ガラスビース、バーミキュライト、ス멕タイト等が挙げられ、単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。本発明では、かかる無機充填材(C)の平均粒子径が1~20 μ mであることが必要で、好ましくは3~18 μ m、特に好ましくは5~15 μ mである。該平均粒子径が1 μ m未満では該粒子の凝集によるゲルが成形物中に発生し、又積層構造物の耐熱剛性も不足することになり、又20 μ mを越えると樹脂圧力の上昇を抑制することが難しくなる。尚、ここで言う平均粒子径とは公知の測定法、例えば光透過遠心沈降法等によって測定される値である。

【0016】高級脂肪酸金属塩(D)としては、特に限定されないが、炭素数8以上の高級脂肪酸金属塩が好ましく、例えば、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ノナデカン酸、オレイン酸、カプリン酸、ペヘニン酸、リノール酸等の高級脂肪酸のナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩、亜鉛金属塩等が挙げられる。かかる中でもステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸の金属塩が効果の点で特に顕著である。

【0017】本発明では、上記熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材(C)及び高級脂肪酸金属塩(D)からなるが、かかる各成分の含有量については、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材

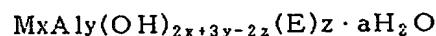
(C)の合計量に対して、熱可塑性樹脂(A)の含有量が30~99重量%、好ましくは40~98重量%、更に好ましくは50~93重量%であり、EVOH(B)の含有量が0.5~20重量%、好ましくは1~16重量%、更に好ましくは2~12重量%であり、無機充填材(C)の含有量が0.5~50重量%、好ましくは1~40重量%、更に好ましくは5~30重量%である。

【0018】かかる熱可塑性樹脂(A)の含有量が30重量%未満では樹脂圧力の上昇を抑制することが困難となり、更に成形品の外観も悪化し、99重量%を越えると積層構造体のガスバリアー性と耐熱剛性が不足することとなる。EVOH(B)の含有量が0.5重量%未満では積層構造体のガスバリアー性が不足することになり、20重量%を越えると樹脂圧力の上昇を抑制することが困難となり、更に成形品の外観も悪化する。無機充填材(C)の含有量が0.5重量%未満では積層構造体の耐熱剛性が不足することとなり、50重量%を越えると樹脂圧力の上昇を抑制することが困難となり、更に成形品の外観も悪化する。

【0019】更に、高級脂肪酸金属塩(D)の含有量は、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材(C)の合計量100重量部に対して0.001~10重量部、好ましくは0.005~5重量部、更に好まし

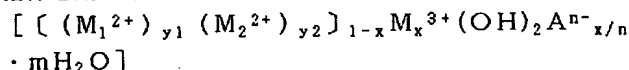
くは0.01~1重量部である。かかる高級脂肪酸金属塩(D)の含有量が0.001重量部未満では樹脂圧力の上昇を抑制することが困難となり、10重量部を越えると成形品の外観が悪化し、商品価値が低下することとなる。

【0020】更に本発明では、上記(A)~(D)の成分に加えて、ハイドロタルサイト系化合物(E)を含有させることが好ましく、かかるハイドロタルサイト系化合物(E)の含有により、本発明の溶融成形性が一段と向上するのである。ハイドロタルサイト系化合物(E)としては、例えば、一般式、



(式中MはMg, Ca又はZn、EはCO₃又はHPO₄、x, y, zは正数、aは0又は正数)で示される化合物で、具体的には、Mg_{4.5}Al₂(OH)₁₃CO₃·3.5H₂O, Mg₅Al₂(OH)₁₄CO₃·4H₂O, Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O, Mg₈Al₂(OH)₂₀CO₃·5H₂O, Mg₁₀Al₂(OH)₂₂(CO₃)₂·4H₂O, Mg₆Al₂(OH)₁₆HPO₄·4H₂O, Ca₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O, Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O等が挙げられる。又、以上に限らず、例えば、Mg₂Al(OH)₉·3H₂O中のOHの一部がCO₃又はHPO₄に置換された如き化学式の明確に示されないものや更には結晶水の除去されたもの(a=0)であっても同等の効果が期待できる。特にこれらのうちMがMgで、EがCO₃である化合物が最も顕著な効果を示す。

【0021】更に、ハイドロタルサイト系化合物(E)として、下記一般式で示されるハイドロタルサイト系固溶体を用いることも可能である。



(式中M₁²⁺はMg, Ca, Sr及びBaから選ばれる金属の少なくとも1種、M₂²⁺はZn, Cd, Pb, Snから選ばれる金属、M_x³⁺は3価金属、Aⁿ⁻はn価のアニオン、x, y1, y2, mはそれぞれ0<x≤0.5, 0.5<y1<1, y1+y2=1, 0≤m<2で示される正数)

上記の一般式において、M₁²⁺としてはMg, Caが好ましく、M₂²⁺としてはZn, Cdが好ましく、更にM_x³⁺としてはAl, Bi, In, Sb, B, Ga, Ti等が例示できるが、Alが実用的である。又、Aⁿ⁻としては、CO₃²⁻, OH⁻, HCO₃⁻, サリチル酸イオン、クエン酸イオン、酒石酸イオン、NO₃⁻, I⁻, (OOC-COO)²⁻, ClO₄⁻, CH₃COO⁻, CO₃²⁻, (OOCHC=CHCOO)²⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻が挙げられ、CO₃²⁻やOH⁻が有用である。

【0022】かかるハイドロタルサイト系固溶体の具体的実例としては、[Mg_{0.75}Zn_{0.25}]_{0.67}Al_{0.33}(OH)₂(CO₃)_{0.165}·0.45H₂O, [Mg_{0.75}Zn_{0.25}]_{0.7}Al_{0.3}(OH)₂(CO₃)_{0.15}, [Mg

$1/7 \text{ Ca}_{3/7} \text{ Zn}_{3/7}]_{0.7} \text{ Al}_{0.3} (\text{OH})_2 (\text{OOCHC}=\text{CHCOO})_{0.15} \cdot 0.41 \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Mg}_{6/7} \text{ Cd}_{1/7}]_{0.7} \text{ Al}_{0.3} (\text{OH})_2 (\text{CH}_3\text{COO})_{0.3} \cdot 0.34 \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Mg}_{5/7} \text{ Pd}_{2/7}]_{0.7} \text{ Al}_{0.30} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.52 \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Mg}_{0.74} \text{ Zn}_{0.26}]_{0.68} \text{ Al}_{0.32} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.16}$ 、 $[\text{Mg}_{0.56} \text{ Zn}_{0.44}]_{0.68} \text{ Al}_{0.32} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.16} \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Mg}_{0.81} \text{ Zn}_{0.19}]_{0.74} \text{ Al}_{0.26} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.13}$ 、 $[\text{Mg}_{0.75} \text{ Zn}_{0.25}]_{0.8} \text{ Al}_{0.20} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.10} \cdot 0.16 \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Mg}_{0.71} \text{ Zn}_{0.29}]_{0.7} \text{ Al}_{0.30} (\text{OH})_2 (\text{NO}_3)_{0.30}$ 、 $[\text{Mg}_{0.71} \text{ Zn}_{0.29}]_{0.7} \text{ Al}_{0.30} (\text{OH})_2 (\text{OOCHC}=\text{CHCOO})_{0.15}$ 、 $[\text{Mg}_{0.14} \text{ Ca}_{0.57} \text{ Zn}_{0.28}]_{0.7} \text{ Al}_{0.30} (\text{OH})_{2.3} \cdot 0.25 \text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられ、 $[\text{Mg}_{0.75} \text{ Zn}_{0.25}]_{0.67} \text{ Al}_{0.33} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.165} \cdot 0.45 \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Mg}_{0.79} \text{ Zn}_{0.21}]_{0.7} \text{ Al}_{0.3} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.15}$ 、 $[\text{Mg}_{6/7} \text{ Cd}_{1/7}]_{0.7} \text{ Al}_{0.3} (\text{OH})_2 (\text{CH}_3\text{COO})_{0.3} \cdot 0.34 \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Mg}_{5/7} \text{ Pd}_{2/7}]_{0.7} \text{ Al}_{0.30} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.52 \text{H}_2\text{O}$ が好適に使用される。

【0023】かかるハイドロタルサイト系化合物(E)の含有量は、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材(C)の合計量100重量部に対して、0.001~10重量部であることが好ましく、更には0.005~5重量部、特に0.01~1重量部であることが好ましい。かかるハイドロタルサイト系化合物(E)の含有量が0.001重量部未満では樹脂圧力上昇の抑制が不充分となることがあり、10重量部を越えると成形物の外観が悪化し商品価値が低下することとなり好ましくない。

【0024】又、本発明は、上記の如き(A)~(D)又は(A)~(E)からなる樹脂組成物であるが、特に上述の①式を満足するとき、特に優れたリグラインド性、溶融成形性を示すものである。該①式において、 $Wb \times Dc \times Wc$ の値が4000を越えるようでは、樹脂圧力上昇の抑制が不充分となることがあり本発明の効果を顕著に発揮しなくなる。該①式を満足させるためには、特にEVOH(B)の含有量及び/又は無機充填材(C)の含有量を少なくすることが好ましい。

【0025】本発明の樹脂組成物は、上記の如き(A)~(D)又は(A)~(E)を配合してなるものであるが、その配合方法は特に限定されず、(A)~(E)を一括配合したり、又、任意の2成分を配合した後、残る成分を順次配合したりする等、いずれでもよく、適宜選択して採用される。中でも特に熱可塑性樹脂(A)に高級脂肪酸金属塩(D)及び/又はハイドロタルサイト系化合物(E)を予め配合しておくことが成形物のゲルのような異物の発生を抑制できる点で好ましい。

【0026】かかる混合手段としては任意の態様が挙げ

られる。例えば、熱可塑性樹脂(A)と高級脂肪酸金属塩(D)、又は熱可塑性樹脂(A)と高級脂肪酸金属塩(D)及びハイドロタルサイト系化合物(E)をヘンシェルミキサーやタンブラー等で混合するか、押出機等で溶融混合した後、無機充填材(C)を溶融混合し、更にEVOH(B)を溶融混合する方法、更にはEVOH(B)からなる層と熱可塑性樹脂(A)、無機充填材(C)及び高級脂肪酸金属塩(D)(更にハイドロタルサイト系化合物(E))の混合物からなる層の2層以上の積層構造物を再度溶融混合する方法等が挙げられる。後者の方法においては、通常は上記積層構造物の製造時に発生するクズ、端部、不良品等の破砕品(いわゆるリグラインド)を溶融混合する方法等が挙げられる。

【0027】かくして得られた本発明の樹脂組成物は、各種の溶融成形物に利用される。かかる溶融成形物の製造において、溶融成形時の温度条件としては約160~280℃とするのが望ましく、又、押出機で溶融成形するに当たり、少なくとも1枚以上のスクリーンパックを使用し、そのスクリーンのオープニングが50 μm 以上で有ることが好ましく、更には100~400 μm であることが好ましい。該オープニングが50 μm 未満では樹脂圧力上昇の抑制が不充分となることがあり好ましくない。

【0028】成形に際しては必要に応じガラス繊維、炭素繊維等の補強材、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、パラフィン、高級脂肪酸アמיד系、エポキシ系等の滑剤、上記無機充填材(C)以外のフィラー、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、発泡剤等の公知の添加剤を適当配合することもある。

【0029】溶融成形法としては射出成形法、圧縮成形法、押出成形法等任意の成形法が採用できる。このうち押出成形法としてはT-ダイ法、中空成形法、パイプ押出法、線状押出法、異型ダイ押出法、インフレーション法、メルトスパン法等が挙げられる。

【0030】本発明の方法によって得られる成形物の形状は任意であり、フィルム、シート、テープ、ボトル、チューブ、タンク、ホース、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等のみならず、本発明の樹脂組成物を少なくとも一層とする多層構造体とすることも重要で、積層する場合の相手側樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、EVOH、ナイロン-6、ナイロン-6,6等のポリアミド系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等がよく使用される。勿論、上記以外の通常の熱可塑性樹脂、例えばポリカーボネート、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンであっても何等差支えない。かかる熱可塑性樹脂及びEVOHは、上記の熱可塑性樹脂(A)及びEVOH(B)と同様のものを用いることができる。

【0031】具体的な多層構造体の層構成としては、熱可塑性樹脂層／本発明の樹脂組成物層／接着樹脂層／EVOH層／熱可塑性樹脂層／本発明の樹脂組成物層／接着樹脂層／EVOH層／接着樹脂層／熱可塑性樹脂層／熱可塑性樹脂層／本発明の樹脂組成物層／接着樹脂層／EVOH層／接着樹脂層／本発明の樹脂組成物層／熱可塑性樹脂層や更には本発明の樹脂組成物層／接着樹脂層／EVOH層、本発明の樹脂組成物層／接着樹脂層／EVOH層／接着樹脂層／EVOH層／接着樹脂層／熱可塑性樹脂層、本発明の樹脂組成物層／接着樹脂層／EVOH層／接着樹脂層 本発明の樹脂組成物層／熱可塑性樹脂層等が挙げられる。

【0032】かかる接着樹脂層に用いられる接着樹脂としては、公知の接着剤を用いることができ、例えば不飽和カルボン酸又はその無水物で変性された密度0.86～0.95 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体が好ましく、上記のポリオレフィン系樹脂と同様の樹脂を不飽和カルボン酸又はその無水物で共重合又はグラフト変性することにより得ることができ、勿論変性には、未変性のエチレン- α -オレフィン共重合体と不飽和カルボン酸又はその無水物のブレンドも含まれる。不飽和カルボン酸又はその無水物としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられ、中でも無水マレイン酸が好適に用いられる。

【0033】このときのエチレン- α -オレフィン共重合体に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物量は、0.001～10重量%が好ましく、更に好ましくは、0.01～5重量%である。該含有量が少ないと接着力が低下し、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなり好ましくない。かかる接着性樹脂を隣接する層に混ぜることも可能である。

【0034】本発明の多層構造体は、シートやフィルム状だけでなく、上記の共押出成形法、共射出成形法、共押出インフレーション成形法やブロー成形法等により、パイプ・チューブ状やタンク・ボトル等の容器等に成形することができ、更には該多層構造体を100～150℃程度に再度加熱して、ブロー延伸法等により延伸することも可能である。又、本発明の多層構造体の各層（本発明の樹脂組成物層以外）には、成形加工性、物性等の向上のために酸化防止剤、滑剤、帯電防止剤、可塑剤、着色剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、無機・有機充填材等を本発明の効果을阻害しない範囲で添加することもできる。

【0035】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説

明する。尚、実施例中「部」、「%」とあるのは、特に断わりのない限り、重量基準を意味する。以下の樹脂や化合物を用意した。

〔ポリオレフィン系樹脂(A)〕

A1; ポリプロピレン (MI=0.8 g/10分、密度0.90 g/cm³、塩素含有量110 ppm)

A2; 無水マレイン酸変性ポリプロピレン (MI=1.0 g/10分、密度0.89 g/cm³、塩素含有量80 ppm)

A3; 高密度ポリエチレン (MI=6.0 g/10分、密度0.952 g/cm³、塩素含有量15 ppm)

尚、上記のMIは、230℃(ポリプロピレン)、190℃(ポリエチレン)、2160 g荷重時におけるメルトフローインデックスを表す。

【0036】〔EVOH(B)〕

B1; エチレン含有量38モル%、ケン化度99.6モル%、MI=3.5 g/10分

B2; エチレン含有量27モル%、ケン化度99.5モル%、MI=6 g/10分

B3; エチレン含有量40モル%、ケン化度98.7モル%、MI=8 g/10分

尚、上記のMIは、210℃、2160 g荷重時におけるメルトフローインデックスを表す。

【0037】〔無機充填材(C)〕

C1; タルク (平均粒子径11 μ m、タルカンパウダーPK-C (林化成社製))

C2; カオリン (平均粒子径0.4 μ m、ASP200 (林化成社製))

C3; タルク (平均粒子径22 μ m、クラウンタルクDR (松村産業社製))

〔高級脂肪酸金属塩(D)〕

D1; ステアリン酸カルシウム (日本油脂社製)

D2; 12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム (栄伸化成社製)

【0038】〔ハイドロタルサイト系化合物(E)〕

E1; Mg_{0.5}Al₂(OH)₁₃CO₃·3.5H₂O

E2; [Mg_{0.75}Zn_{0.25}]_{0.67}Al_{1.33}(OH)₂(CO₃)_{0.165}·0.45H₂O

【0039】〔接着樹脂〕

F1; 変性ポリオレフィン系樹脂 (商品名: モディックAP P512 (三菱化学社製))

【0040】実施例1～3、比較例1～7

表1に示す如き熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材(C)、高級脂肪酸金属塩(D)、ハイドロタルサイト系化合物(E)を単軸押出機にて熔融混合し、熔融成形を行い、シートを得た。成形条件は以下の通りである。

成形条件 押出機 : 40mm径単軸押出機

スクリー : L/D=28 圧縮比3.5

スクリーンパック : オープニング120 μ mのもの2枚使用

ダイ : コートハンガータイプ
 押出温度 : シリンダー先端部240℃
 ダイ230℃

スクリー回転数: 40 rpm

得られたシートを粉碎して再び同条件でシート成形を行う操作を10回繰り返して、1回目、5回目及び10回目の成形時の樹脂圧の変化を測定した。

【0041】又、1回目、5回目及び10回目の得られたシートの外観を目視で観察し、以下の評価基準で評価した。

①表面平滑性

○・・・スジや表面の肌荒れがほとんど認められない。

△・・・スジや表面の肌荒れが若干認められる。

×・・・スジや表面の肌荒れが多く認められる。

②ゲル異物

シート100cm² (10cm×10cm) 当たりの径0.4mm以上のゲル異物の個数を測定し、下記の基準で評価した。

○・・・2個未満

△・・・3～10個

×・・・11個以上

それぞれの結果を表2に示す。

【0042】

【表1】

	(A) (配合量)		(B) (配合量)		(C) (配合量)(粒径)		(D) (配合量)	(E) (配合量)	①式 の値
実施例1	A1	A2	B2		C1	11μm	D2	E1	528
	(78)	(6)	(4)		(12)		(0.2)	(0.2)	
" 2	A3		B3		C1	11μm	D1	E2	704
	(84)		(8)		(8)		(0.3)	(0.1)	
" 3	A1	A2	B1		C1	11μm	D1	---	1760
	(64)	(10)	(10)		(16)		(0.5)		
比較例1	A1		B1		C1	11μm	D1	---	12672
	(28)		(24)		(48)		(0.5)		
" 2	A1	A2	B1		C1	11μm	D1	---	5280
	(44)	(10)	(30)		(16)		(0.5)		
" 3	A1	A2	B1		C1	11μm	D1	---	6600
	(20)	(10)	(10)		(60)		(0.5)		
" 4	A1	A2	B1		C1	11μm	---	---	1760
	(64)	(10)	(10)		(16)				
" 5	A1	A2	B1		C1	11μm	D1	---	1760
	(64)	(10)	(10)		(16)		(15)		
" 6	A1	A2	B1		C2	22μm	D1	---	3520
	(64)	(10)	(10)		(16)		(0.5)		
" 7	A1	A2	B1		C3	0.4μm	D1	---	64
	(64)	(10)	(10)		(16)		(0.5)		

注) (A)、(B)、(C)の配合量は(A)、(B)、(C)の合計量に対する重量%で、(D)の配合量は(A)、(B)、(C)の合計量100重量部に対する重量部である。

【0043】

【表2】

	1回目			5回目			10回目		
	樹脂圧力		外観	樹脂圧力		外観	樹脂圧力		外観
	(kg/cm ²)	①	②	(kg/cm ²)	①	②	(kg/cm ²)	①	②
実施例1	70	○	○	71	○	○	72	○	○
" 2	68	○	○	68	○	○	69	○	○
" 3	75	○	○	76	○	○	76	△	△
比較例1	81	×	△	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
" 2	75	△	△	98	×	×	(*)	(*)	(*)
" 3	80	×	○	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)

"	4	76	○	○	89	△	△	102	×	×
"	5	70	×	○	70	×	○	70	×	△
"	6	77	△	○	87	×	△	100	×	×
"	7	75	○	×	77	○	×	78	△	×

(*) : 樹脂圧力が高すぎるため測定不可であり、又シートも得られなかった。

【0044】実施例4

ポリオレフィン系樹脂(A1)80%と無機充填材(C1)20%の混合物100重量部に対して、高級脂肪酸金属塩(D1)0.5部とハイドロタルサイト系化合物(E2)0.5部を単軸押出機にて熔融混合して得られた樹脂組成物(ア)を用いて、樹脂組成物(ア)層/樹脂組成物(ア)層/接着樹脂(F1)層/EVOH(B

1)層/接着樹脂(F1)層/樹脂組成物(ア)層(厚み=100 μ m/400 μ m/100 μ m/100 μ m/100 μ m/500 μ m)の構成を有する多層構造体を4種6層フィードブロックダイを用いて下記条件で製造した。

【0045】

成形条件

押出機 ①65mm径押出機(ポリオレフィン系樹脂(A1)層用)
②65mm径押出機(樹脂組成物(ア)又は(イ)層用)
③30mm径押出機(接着性樹脂(F1)層用)
④30mm径押出機(EVOH(B1)層用)

押出温度 (°C)	C1	C2	C3	C4	AD	FB	ダイ
①200	230	230	210	220	220	230	
②200	230	230	210	220	220	230	
③200	230	---	---	220	220	230	
④200	230	---	---	220	220	230	

スクリー回転数

①20rpm、②25rpm、③10rpm、④15rpm

ダイ幅 650mm

押出量 24kg/hr

引取速度 0.33m/min

ロール温度 80°C

【0046】上記で得られた多層構造体を1~5mm角程度に粉碎した樹脂組成物(イ)を上記②の層として再び同条件で多層構造体、樹脂組成物(ア)層/樹脂組成物(イ)層/接着樹脂(F1)層/EVOH(B1)層/接着樹脂(F1)層/樹脂組成物(ア)層(厚み=100 μ m/400 μ m/100 μ m/100 μ m/100 μ m/500 μ m)を製造した。これを1回目としてかかる操作を10回繰り返して(スクラップリターン)して、1回目、5回目及び10回目で得られた多層構造体を用いて、下記の条件にて真空圧空成形機でカップを成形した。尚、1回目の多層構造体の樹脂組成物(イ)層中のEVOH含有量は約9%で、5回目及び10回目のEVOH含有量は約13%であった。又、無機充填材の含有量は1回目約16%、5回目及び10回目約14%、高級脂肪酸金属塩は約0.4部、5回目及び10回目約0.3部、ハイドロタルサイト系化合物は1回目約0.4部、5回目及び10回目約0.3部であった。

【0047】成形条件

ヒーター温度 上下450°C

積層体表面温度 160°C

カップ形状 口部; 9×9cm, 底部; 8×8cm, 深さ; 6.5cm

得られたカップの外観を下記の要領で評価した。

【0048】(外観)

得られたカップの外観を目視観察して、以下の基準で評価した。

- a --- 表面平滑性良好でスジ・異物なし
- b --- 若干スジあり、異物なし
- c --- 全体的にスジ多い、異物なし
- d --- 全体的にスジ多く、若干異物あり
- e --- 全体的にスジ・異物多い

【0049】実施例5

実施例4において、樹脂組成物(ア)としてポリオレフィン系樹脂(A1)85%と無機充填材(C1)15%の混合物100部に対して、高級脂肪酸金属塩(D1)0.8部とハイドロタルサイト系化合物(E1)0.3部を単軸押出機にて熔融混合して得られた樹脂組成物を用いた以外は同様に行って、同様に評価をした。

【0050】実施例6

実施例4において、多層構造体の構成を樹脂組成物(ア)層/樹脂組成物(イ)層/接着樹脂(F1)層/EVOH(B1)層/接着樹脂(F1)層/樹脂組成物(イ)層/樹脂組成物(ア)層=200 μ m/200 μ m/100 μ m/100 μ m/100 μ m/200 μ m

400 μ mとした以外は同様に行って、同様に評価をした。

【0051】比較例8

実施例4において、樹脂組成物(A)として実施例4のポリオレフィン系樹脂(A1)と無機充填材(C1)の混合物のみを用いた以外は同様に行って、同様に評価をした。

【0052】比較例9

実施例4において、樹脂組成物(A)として実施例5のポリオレフィン系樹脂(A1)と無機充填材(C1)の混合物のみを用いた以外は同様に行って、同様に評価をした。それぞれの結果を表3に示す。

【0053】

【表3】

	外 観		
	1回目	5回目	10回目
実施例4	a	b	b
" 5	a	a	a
" 6	a	b	b
比較例8	b	d	e
" 9	a	d	e

注) 上記回数、スクラップリターンの回数を表す。

【0054】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、上記の如き(A)～(D)成分、好ましくは(A)～(E)成分を配合し、更に(C)が特定の平均粒子径を有しているため、外観や耐熱性に優れるとともに、度重なるスクラップリターンや長時間の連続運転においても、押出機内部の樹脂圧力が上昇せず、熔融成形性に優れた樹脂組成物であり、各種多層構造体として利用することができ、包装フィルム、容器、ビン・ボトル、食品トレイ、シート、各種機器部品等に有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C08L 101/00

識別記号

FI

C08L 101/00

テマコード(参考)

Fターム(参考) 4F100 AA01A AC10A AH02A AH08A
AK01A AK01B AK01C AK01E
AK03 AK69A AK69D AL05A
AL06 BA01 BA04 BA05 BA06
BA07 BA10B BA10D BA15
CA23A CB00 CB00C CB00E
DE01A EH112 EH172 GB15
GB16 GB23 JB16A JB16B
JJ03 JL01 JL11C JL11E
YY00A

4J002 BB031 BB051 BB061 BB071
BB121 BB151 BB171 BB231
BE032 CF031 CG001 CH001
CK021 CL001 DE236 DE288
DJ006 DJ036 DJ046 DJ056
DL006 EG027 EG037 EG047
FD010 FD016 FD020 FD050
FD070 FD090 FD100 FD170
FD180 FD202 FD207 FD208
FD320 GF00 GG01